

Unexamined Published Japanese Patent Application (JP-A) No. Sho.  
52-10400

Title: A method for preparing linear-form polyethyleneimine

The invention relates to a method for producing a linear-form polyethyleneimine isoform (PEI).

The method comprises the steps of polymerization:

- 1) the mass polymerization step, in which a single species or a mixture of ethyleneimine or oligomers thereof are polymerized in the presence of cation catalyst (0.1-1.0 mol % for each element of ethyleneimine) at the temperature of 40-55°C; and
- 2) the second step of polymerization, in which monomers and oligomers obtained in step 1) are cooled to 5-25°C, and 1:2.5 to 2.5:1 weight ratio of water is added, followed by incubation of the mixture at 5-25°C to allow precipitation of the linear-form crystalline ethyleneimine hydrate.

The precipitate is isolated from the mixture and evaporated *in vacuo* at 40-100°C to provide linear-form ethyleneimine.



① 日本国特許庁  
公開特許公報

①特開昭 52-10400

④公開日 昭52.(1977) 1.26

②特願昭 50-84552

②出願日 昭50.(1975) 7.11

審査請求 有 (全7頁)

庁内整理番号

6968 45

⑤日本分類

Z66M11

⑥Int.Cl<sup>3</sup>

C08G 73/04

特 許 願

(4000円)

昭和50年7月11日

特許庁長官 東 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称 ポリマー  
線状ポリエチレンイミンの製法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 1

3. 発 明 者

住所 ソ連国、モスコ、ウリツァ ヴェヴィロヴァ、44、  
コルプス 4、クワルター 172

氏名 グラウド ソロモノヴィッチ ヴェク (外2名)

4. 特許出願人

住所 ソ連国、モスコ、インスタテート、プロスペクト、29

氏名 (名称) インスタテート、インスタテート、インスタテート、インスタテート、インスタテート  
エイ、ヴィ、トプツェヴァ、インスタテート、インスタテート、インスタテート、インスタテート  
代表者 ヴァレンティン、インスタテート、インスタテート、インスタテート、インスタテート

国籍 ソ連国

5. 代 理 人

住所 東京都港区芝罘平町13番地 静光虎ノ門ビル

電話 504-0721

氏名 (名称) 奥野理士 (6579) 青 木 朗 (外2名)

50 084552

明 細 書

1. 発明の名称

線状ポリエチレンイミンの製法

2. 特許請求の範囲

単独もしくは組合せてなるエチレンイミンあるいはそのオリゴマーをそのそれぞれの元素単位について0.1~1.0モル当りの量の陽イオン触媒を存在せしめて40~55°Cの温度で塊状重合し、次に、エチレンイミン繰り返し単位について10~25%の転化率が達成されるまでその塊状重合を継続した後、得られた重合混合物を5~25°Cの範囲に含まれる温度まで冷却し、次にその冷却の済んだ重合混合物に1:2.5~2.5:1の重量比で水を添加し、さらに、重合が完結して線状ポリエチレンイミン結晶水和物を沈殿として含有する不均質な重合混合物が生成するまでその混合物を5~25°Cの範囲に含まれる温度で保持し、引き続いてその沈殿を不均質な重合混合物から分離し、そして40~100°Cの温度で真空中で乾燥して脱水を行なうことを特徴とする 状ポリエチレン

イミンの製法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は線状のポリエチレンイミン異性体(以下「PEI」と略称する)を製造する方法に関する。

周知のように、PEIは多方面にすぐれた添加剤(接着剤、ヤレート形成剤、イオン交換体及び陽イオン系凝集剤)であり、いろいろな技術的な工程を促進するとともに、例えば紙や厚紙、ゴム及び繊維製品のような製品の品質をも改良する。

この技術分野において知られている線状PEI(以下「LPEI」と略称する)の製法は、例えばオキサゾリン-2のような5員の窒素含有複素環式化合物を適切な溶媒中で異性化重合するかあるいは例えば有機酸又は鉱酸、還元メチル、三弗化硼素エーテラートあるいは五弗化アンチモンエーテラートのような陽イオン触媒の存在において塊状重合し、次にその結果として得られた線状のポリ(N-アシルエチレンイミン)をさらに加水分解してLPEIとなすことからなっている。な

み、これらの方法は公開特許公報：特開昭48-18,400号及び特開昭48-29,900号、*Macromolecules*, **5**, 108, 1972, 及び *Polymer J.*, **8**, 85, 1972, に記載されているので詳しくはそれを参照されたい。

この公知な方法は原料のオキサゾリン-2を予備的に調製すること（オキサゾリン-2はモノエタノールアミンから3段階で調製され、その収率は約40%である）の必要性に原因する欠点を具えている。さらに、この公知な方法に具なわつてゐるもう1つの欠点は原料の単量体、すなわちオキサゾリン-1を特別に精製すること（再蒸留、結晶化、モレキュラーシーブによる脱水）の必要性にある。さらに、ここで特記されなければならぬ点は、高純度のオキサゾリンと新品の触媒を使用した場合であつてもジメチルホルムアミド又はアセトニトリル溶液中におけるオキサゾリン-2の重合反応は70%の収率（単量体を基準にして計算）で進行するにすぎず、これにより得られるポリ（ $\gamma$ -ホルミルエチレンイミン）は相対的

ような方法を提供することにある。

これらの目的及びこれに付随するその他の目的はこの発明に従つて塊状重合を実施することによつて達成することができる。詳述すると、この発明の方法は、単独もしくは組合せてなるエチレンイミンあるいはそのオリゴマー、すなわち、二量体、三量体又は線状の四量体、の塊状重合を例えば鉍酸、鉍酸のアンモニウム塩、ジクロロプロパン又はジクロロプロパノールのような陽イオン触媒の存在（それぞれの元素単位について0.1~1.0モル%の量で）において40~55°Cの範囲に含まれる温度で実施し、次に、エチレンイミン繰り返し単位について10~25%の転化率が達成されるまでその塊状重合を継続した後、得られた重合混合物を5~25°Cの温度まで冷却し、そしてその冷却の済んだ混合物に1:2.5~2.5:1の重量比で水を添加し、さらに、重合が完結して沈殿の形をした線状ポリエチレンイミン結晶水和物を含有する不均質な重合混合物が生成するまでその混合物を5~25°Cの温度で保持し、次にその

特開 昭48-10400 (2)

に低分子量であるということである。さらに、上述のポリ（ $\gamma$ -ホルミルエチレンイミン）をLPEIに変換するためにアルカリ加水分解反応を使用するけれども、この結果得られるLPEIの収率は85%である。当然のことではあるが、この加水分解反応は高分子反応にみられる一般的な欠点、すなわち、反応速度が低いこと及び重合体に含まれる官能性基の変換が不完全であること、を特徴としている。従つて、この公知な方法はかなりの長い時間を必要とし（5段階からなるため）、それにより製造されるLPEIは低分子量（約2800の分子量）であり、しかもその構造が不規則であり（不完全な加水分解に原因する）、反応中に加えられたモノエタノールアミンについて算出される収率は約24%である。

この発明の1つの目的は処理が簡単な線状ポリエチレンイミンの製法を提供することにある。

この発明のもう1つの目的はより大きな分子量を具えていてしかもさらにわたらない組成を有している所望とする物質を製造するのを可能にする

沈殿を不均質な重合混合物から分離し、そして40~100°Cの範囲に含まれる温度で真空中で乾燥することを通じて脱水を行なうことを特徴とする。

この方法で出発物質として使用されるエチレンイミンは市販の工業用単量体である。エチレンイミンあるいはそのオリゴマーを重合してLPEIに変える方法はその技術的な体系及び装置に関して簡単であり、分岐したPEI（以下「BPEI」と略称する）の製造に用いられている常用のプラントを利用して実施することができる。

重合工程の条件を適宜意図的に変更すると（水を使用しかつ5~25°Cの範囲に含まれる低温を適用すると）、重合段階において公知方法に特有な欠点、すなわち、共有結合せしめられた保護基（アシル基）によつて生長途中の重合体鎖のイミノ基が妨害されること、を防止することが可能になり、また水素結合を介してイミノ基に結合した水の分子によつてそれらの保護基を電き換えることも可能になる。この水は、LPEIを脱水する

間に重合体から完全に除かれ、その結果、一様な組成を有する目的の物質が得られる。

この発明の方法では、それに使用される触媒の性質と量を適宜選択することを通じて得られる重合体の分子量を広い範囲（1,000～40,000）で調整することが可能になる。

この発明の方法に従うと、反応中に消費された原料の複素環式化合物を基準にして計算して最高約55%の収率でLPEIを製造することが可能になる。残りの出発物質は少しも廃棄されることがなく、その代りに、商業的に重要でありかつ水に不溶なLPEIから容易に分離することができ、水溶性のBPEIに変えられる。

重合工程を促進するために5～25°Cに冷却した重合混合物のなかに水と一緒に例えば酸又は酸のアモニウム塩のような触媒をそのそれぞれの元素単位について1～5モル当りの量で添加するのが得策である。

また、目的物質の収率を高めるために、反応混合物の温度を5～25°Cまで冷却するに先がけて、

却器を介して徐々に添加する。この後、フラスコ内容分の温度は重合熱によつて55°Cまで高められる（エチレンイミンはこの温度で沸騰する）。触媒を添加した後、フラスコ内容分をさらに0.5～1.0時間にわたつて攪拌し、その間の温度は40～55°Cの範囲で保持する。得られた重合混合物に含まれるエチレンイミン繰り返し単位の転化率をその混合物の屈折率から決定し（これについて詳しくは下記の実施例を参照されたい）、その転化率が10～25%に達した場合に塊状重合（重合工程の第1段階）を中止する。この第1の重合段階は第2の重合段階、すなわち、水の使用を考慮に入れた重合、を完遂するのに必要なオリゴマー状の生成物を蓄積させることを意図している。

第1の重合段階が完結した後、得られた重合混合物から原料の単量体又はオリゴマーを留去し、その単量体又はオリゴマーを別の新しい重合工程で使うことができる。この場合に、前記第1の重合段階で導入された陽イオン触媒は引き続き

陽イオン触媒をアルカリで中和すること、原料の単量体あるいはオリゴマーを反応混合物から留去すること、そして、その後で、5～25°Cに冷却した重合混合物に水と一緒に陽イオン触媒、例えば酸あるいは酸のアモニウム塩をそのそれぞれの単位について1～5モル当りの量で添加することが推奨される。

また、これと同じ目的のために、塊状重合により得られた2量体を原料の単量体と一緒に留去することも推奨される。

この発明に従つてLPEIを製造する方法は以下に述べるような手法で実施することができる。

攪拌器を装備したフラスコにエチレンアミンあるいはそのオリゴマー、すなわち、2量体、8量体又は塊状4量体、を単独もしくは混合して添加する。このフラスコを水浴上で40°Cまで加熱し、そして例えば塩酸、硫酸又は塩素酸、塩化アモニウム、硫酸アモニウム又は過塩素酸アモニウム、1,8-ジクロロプロパン-2-オール又はジクロロプロパンのような陽イオン触媒を濃縮冷

て原料の単量体又はオリゴマーを留去するに先がけて例えば苛性ソーダ又は苛性カリのようなアルカリを添加することによつて不活性化すべきである。この場合に添加するアルカリの量は第1の重合段階で使用された触媒の量に関して過剰であるのが好ましい。

第2の重合段階に着手してそれを遂行するために、先ず最初に上記のようにして得られた重合混合物（原料の単量体又はオリゴマーを留去した場合と留去しなかつた場合と）を5～25°Cの範囲に含まれる温度まで冷却し、1:2.5～2.5:1の重量比で水を添加し、引き続き5～25°Cの温度で重合工程を実施する。第1の重合段階が完了した後原料の単量体又はオリゴマーを留去し、かつ触媒を不活性化した場合には重合混合物に対して例えば酸又は酸のアモニウム塩のような陽イオン触媒の新しい物をそのそれぞれの元素単位について1～5モル当りの量で添加する。このような付加的な量の触媒は重合混合物に水を添加する前あるいはその後において直接その重合混合

物に導入してもよく、あるいは水の加と同時に導入してもよい。第2の重合段階が進行するにつれて重合工程の開始時に均質であつた重合混合物は徐々に層を構成するようになり、BPEIあるいはその水溶液とLPEI結晶水和物の沈殿とに分かれる。すなわち、このようにして不均質な重合混合物が形成される。この場合、第2の重合段階に要する期間と目的物質の収率とはこの段階で使用される水の量及び触媒の量に依存する。従つて、触媒の使用量を大きくすると結果的により大きな重合速度を得ることができるとも、目的物質の収率はこれとは反対にさらに低下せしめられる。重合混合物に含まれる水の含有量をさらに大きくすると上述の2つのパラメータ、すなわち、LPEI収率と重合速度とはどちらもそれらの最大値に到達する（水と重合混合物の重量比が1:2.5ないし2.5:1のとき）。

重合反応の終結はエチレンイミン繰り返し単位とチオ尿素及びニトロプルシドナトリウムとの呈色反応の欠如によつて決定する（この手法は下記

分をさらに4時間にわたつて攪拌し、その間にフラスコの温度を40°Cで保持した。このようにして得られた重合混合物に含まれるエチレンイミン繰り返し単位の転化率が2.5%に達したところで塊状重合（第1の重合段階）を中止した（重合混合物の屈折率は $n_D^{25} = 1.4410$ であつた）。

第2の重合段階を実施するために前段階で得られた重合混合物を20°Cに冷却し、約1:1の重量比で200ccの水を添加し、さらに18g（5モル%）の塩化アンモニウムを添加した。特に塩化アンモニウムは重合混合物の温度を20°C及びそれ以下で保持するためにそれをいくつかの部分にわけて2~8gずつ添加した。上記のようにして得られた混合物は重合工程が完結するまで20°Cで保持した。重合反応の終結はエチレンイミン繰り返し単位の呈色反応の欠如によつて決定した。この目的のために重合混合物の一部（8~4滴）を5N塩酸水溶液中で1ccの10%チオ尿素溶液と混合し、15~20分間にわたつてそのまま放置し、次に10%苛性ソーダ水溶液中でその酸を中

の特開 第52-10400(9)の実施例1で説明する)。重合工程が完結した後、それにより得られた不均質な重合混合物をデカンテーションにより分離してBPEI又はその水溶液とLPEI結晶水和物の沈殿とに分する。分離した沈殿を8回ないし4回かけて水で洗浄し、最後に洗浄したものから遠心分離又は濾過によつて沈殿を分離する。LPEI結晶水和物から水和物の水を取り除く操作は40~100°Cの温度で真空中で（例えば2~25mmHgの残留圧力で）乾燥を行なうことによつて実施する。

次に、この発明の理解をさらに容易ならしめるために下記の実施例に従つて線状ポリエチレンイミンの製法を詳しく説明する。

#### 実施例 1

還流冷却器、攪拌器、温度計及び水浴を装備したフラスコに250ccのエチレンイミン（207g）を装填し、40°Cに加熱し、そして攪拌下において2.5cc（0.5モル%）の濃塩酸（比重1.19）を還流冷却器を介して1滴ずつ80分間にわたつて添加した。触媒を添加した後、フラスコの内容

和し、そして0.5%のニトロプルシドナトリウム水溶液を1~2滴添加した。ところが、ニトロプルシドを添加した後には深紅色の呈色を確認することができなかつた。このことは、重合混合物に含まれるエチレンイミン繰り返し単位の含有量は0.01%以下であることを示している。

最終的に、不均質な重合混合物が得られた。この重合混合物をデカンテーションしてBPEI水溶液とLPEI結晶水和物の沈殿とに分した。後者（沈殿）を水で洗浄し、遠心分離し、そして真空乾燥器（残留圧力8~5mmHg）中で60°Cで20時間にわたつて脱水した。無水エタノール溶液中の固有粘度が20°Cで $(\eta)_{\text{エタノール}}^{20} = 0.1 \text{ dl/g}$ でありかつ4,500の分子量を有するLPEI 24g（理論収量の12%）が得られた。このサンプルの核 $^{13}\text{C}$ に関するNMRスペクトルは単一の信号だけからなり、得られた重合体は一様な構造を保有していることを立証した。

BPEI水溶液を脱水し、そして水で洗浄したところ、0.1Nの塩化ナトリウム水溶液中で25

℃で $[\eta]_{NaCl}^{25} = 0.07 \text{ dl/g}$ の固有粘度を有するBPPI 180gが得られた、

#### 実施例 2

前記実施例1に記載の手法に従って1.5g(0.1モル%)の1,3-ジクロロプロパン-2-オール  
の存在において500mlのエチレンイミンを塊状  
重合した。この実施例では、得られた重合混合物  
に含まれるエチレンイミン繰り返し単位について  
その転化率が10%に達するまで塊状重合を継続  
した(混合物の $\eta_D^{25}$ は1.4250であつた)。引  
き続いて、上記のようにして得られた重合混合物  
を25℃に冷却し、水と重合混合物との重量比を  
1:2.5として166mlの水を添加し、そして重  
合工程が完結するまで20℃で重合を行なつた。  
なお、重合工程の終結は前記実施例1に記載のも  
のと同様な手法に従って決定した。

結果として不均質な重合混合物が得られたけれ  
ども、この重合混合物のBPPI粘度を下げるた  
めに250mlの水を添加した。次いでこの重合混  
合物をデカンテーションにより分離してBPPI

水溶液とLPEI結晶水和物の沈殿とに二分した、  
後者(沈殿)を水で洗浄し、遠心分離し、そして  
真空乾燥箱中で(1~2mmHgの残留圧力で)  
40℃の温度で脱水した。 $[\eta]_{エタノール}^{20} = 0.81$   
dl/gの固有粘度及び28,500の分子量を有す  
るLPEIが87.5g(理論収量の9%)得られ  
た。

#### 実施例 8

12ml(0.5モル%)の40%塩素酸水溶液の  
存在において800mlのエチレンイミン2量体を  
50℃の温度で5時間にわたつて塊状重合した。  
このようにしてエチレンイミン繰り返し単位の転  
化率が約20%である重合混合物が得られた(こ  
の混合物の $\eta_D^{25}$ は1.4670であつた)。触媒を  
不活性化するために上記のようにして得られた重  
合混合物に20gの固形苛性ソーダを添加し、そ  
して未反応の原料2量体(156g)を真空中で  
留去した。引き続きデカンテーションを行なつ  
てアルカリから重合混合物(120g)を分離し、  
その重合混合物を20℃に冷却し、そしてその冷

却の済んだ混合物にさらに800mlの水(重合混  
合物と水の重量比を1:2.5にして)と8.5g  
(1.0モル%)の過塩素酸アンモニウムを添加し  
た。この後、重合工程が完結するまで20℃の温  
度で重合を継続した。このようにして得られた不  
均質な重合混合物を前記実施例1に記載のもの  
と同様な手法に従って処理したところ、 $[\eta]_{エタノール}^{20} = 0.16 \text{ dl/g}$ の固有粘度を有するLPEI 60  
g(この物質の収率は転化された2量体について  
計算して50%であつた)と $[\eta]_{NaCl}^{20} = 0.15$   
dl/gの固有粘度を有するBPPI 60gとが得  
られた、

#### 実施例 4

4.4ml(0.5モル%)の濃塩酸の存在において  
500mlのエチレンイミンを55℃の温度で塊状  
重合した。このようにして、エチレンイミン繰  
返し単位の転化率が20%である重合混合物が得  
られた(この混合物の $\eta_D^{25}$ は1.4880であつた)。  
触媒を不活性化するために上記のようにして得ら  
れた重合混合物に20gの固形苛性カリを添加し、

次に未反応の原料単量体を留去し、さらに引き続  
いて重合工程から得られたエチレンイミン2量体  
を留去した(2量体の収量は100g、すなわち  
理論値の25%であつた)。その後、デカンテー  
ションを行なうことによつてアルカリから重合混  
合物(150g)を分離し、その重合混合物を  
25℃に冷却し、そしてその混合物に860mlの  
水(水と重合混合物との重量比を2.4:1として)  
及び6g(1.5モル%)の過塩素酸アンモニウム  
を添加した。引き続き重合工程が完結するまで  
重合を継続した、このようにして得られた不均質  
な重合混合物を前記実施例1に記載のものと同様  
な手法に従って処理したところ、 $[\eta]_{エタノール}^{20} = 0.18 \text{ dl/g}$ の固有粘度を有するLPEI 18  
g(この物質の収率は転化されたエチレンイミン  
について計算して12%であつた)が得られた。

#### 実施例 5

10gの50%硫酸水溶液の存在において800  
mlのエチレンイミンを40℃の温度で塊状重合し  
てエチレンイミン繰り返し単位の転化率が10%  
20

である重合混合物を得た（この混合物の $\eta_D^{25}$ は1.4250であつた）。このようにして得られた重合混合物に20gの固形アルカリを添加してそれに含まれる触媒を不活性化し、次に未反応の原料単量体を除去した。引き続いて、デカンテーションを行なうことによつてアルカリから重合混合物（180g）を分離し、その分離した混合物を5°Cの温度に冷却し、さらにその混合物に450ccの水（水と重合混合物の重量比を2.5：1として）及び10cc（1モル当り）の40%塩素酸水溶液を添加した。重合工程が完結するまでこの温度で、重合反応を継続せしめた。

上記の結果として重合混合物が得られた。次にこの重合混合物をデカンテーションにより分離してBPEI水溶液とLPEI結晶水和物の沈殿とに分した。分離した沈殿を水で洗浄し、遠心分離し、そして真空乾燥箱中で（20mmHgの残留圧力の下で）100°Cの温度で脱水した。

$[\eta]_{\text{エタノール}}^{20} = 0.21 \text{ dl/g}$  の固有粘度を有するLPEI40g（この収率は転化されたエチレン

特開 5152-10400C、イミンの22%であつた）と $[\eta]_{\text{NaCl}}^{25} = 0.19 \text{ dl/g}$  の固有粘度を有するBPEI140gとが得られた。

#### 実施例 6

0.85cc（0.5モル当り）の濃塩酸（比重1.19）の存在において100ccのエチレンジイミン8量体を40°Cの温度で2時間にわたつて塊状重合してエチレンジイミン繰り返し単位の転化率が約10%である重合混合物を得た（この混合物の $\eta_D^{25}$ は1.4815であつた）。その後、得られた重合混合物を20°Cの温度まで冷却し、150ccの水（水と重合混合物との重量比を1.6：1として）及び2.5g（1モル当り）の過塩素酸アンモニウムを添加し、さらに重合工程が完結するまでこの温度で重合を継続した。このようにして得られた不均質な重合混合物を前記実施例1に記載のものと同様な手法に従つて処理したところ、 $[\eta]_{\text{エタノール}}^{20} = 0.19 \text{ dl/g}$  の固有粘度を有するLPEI88g（この収率は理論値の85%であつた）と $[\eta]_{\text{NaCl}}^{25} = 0.15 \text{ dl/g}$  の固有粘度を有する

BPEI60gとが得られた。

#### 実施例 7

1.2g（1.0モル当り）の過塩素酸アンモニウムの存在において線状のエチレンジイミン4量体（50cc）を40°Cの温度で1時間にわたつて塊状重合してエチレンジイミン繰り返し単位の転化率が約10%である重合混合物を得た（この混合物の $\eta_D^{25}$ は1.4980であつた）。次にこの重合混合物を20°Cの温度まで冷却し、100ccの水（水と重合混合物との重量比を2：1として）と混合し、そして重合工程が完結するまでこの温度を維持した。得られた不均質な重合混合物を前記実施例1に記載のものと同様な手法で処理したところ、 $[\eta]_{\text{エタノール}}^{20} = 0.15 \text{ dl/g}$  の固有粘度を有するLPEI26g（この収率は理論値の55%であつた）と $[\eta]_{\text{NaCl}}^{25} = 0.18 \text{ dl/g}$  の固有粘度を有するBPEI22gとが得られた。

#### 実施例 8

エチレンジイミンの2量体、8量体及び線状4量体の混合物（これらのオリゴマーの重量比は1：

1：1である）を100gの量で準備して、1g（1モル当り）の塩化アンモニウムの存在においてそのオリゴマーの混合物を40°Cの温度で2時間にわたつて塊状重合した。このようにして、エチレンジイミン繰り返し単位の転化率が10%である重合混合物が得られた（この混合物の $\eta_D^{25}$ は1.4820であつた）。その後、得られた重合混合物の温度を25°Cまで冷却し、次にその混合物に200ccの水（水と重合混合物との重量比を2：1として）を添加し、さらに、重合工程が完結するまで同じ温度で重合を継続した。このようにして得られた不均質な重合混合物を前記実施例1に記載のものと同様な手法に従つて処理したところ、 $[\eta]_{\text{エタノール}}^{20} = 0.16 \text{ dl/g}$  の固有粘度を有するLPEI40g（この収率は理論値の40%であつた）と $[\eta]_{\text{NaCl}}^{25} = 0.18 \text{ dl/g}$  の固有粘度を有するBPEI60gとが得られた。

#### 実施例 9

1.4g（0.125モル当り）の1,8-ジクロプロパンの存在において500ccのエチレンジイミン

を40°Cの温度で約4時間にわたって塊状重合してエチレンイミン繰り返し単位の転化率が10%である重合混合物を得た(この混合物の $n_D^{25}$ は1.4250であつた)。その後、得られた重合混合物を20°Cの温度まで冷却し、177 mlの水(水と重合混合物との重量比を1:2.8として)を添加し、そして重合工程が完結するまで同じ温度を維持した。このようにして得られた不均質な重合混合物を前記実施例1に記載のものと同様な手法に従つて処理したところ、 $[\eta]_{\text{エタノール}}^{20} = 0.42 \text{ dl/g}$ の固有粘度を有するLPEI 80 $\phi$ (この収率は理論値の7.5%であつた)が得られた。

最後に、この発明の好ましい態様を列挙すると下記の通りである。

#### 1. 特許請求の範囲に記載の方法において、

5~25°Cに冷却した重合混合物に水と一緒に例えば触媒又は触媒のアンモニウム塩のような陽イオン触媒をそのそれぞれの元素単位について1~5モル%の量で添加することを特徴とする塊状

ポリエチレンイミンの製法。

#### 2. 特許請求の範囲に記載の方法において、

重合混合物の温度を5~25°Cの温度まで冷却することによって先に於て前記陽イオン触媒をアルカリによつて不活性化し、原料の単量体又はオリゴマーを除去し、引き続いて、5~25°Cの温度まで冷却した重合混合物に例えば触媒又は触媒のアンモニウム塩のような陽イオン触媒をそのそれぞれの元素単位について1~5モル%の量で添加することを特徴とする塊状ポリエチレンイミンの製法。

#### 3. 前記第2項に記載の方法において、

塊状重合により得られた2量体を原料の単量体と一緒に除去してその2量体を重合混合物から取り除くことを特徴とする塊状ポリエチレンイミンの製法。

#### 特許出願人

インスティテュート ネフテキミクスコブ シンテザ  
イメニ エイ. ヴィ. トプテエヴァ アカデミイ ナウク  
エス エス エス プール

#### 特許出願代理人

弁理士 青 木 朋  
弁理士 西 館 和 之  
弁理士 山 口 昭 之

#### 6. 添付書類の目録

(1) 願 書 副 本	1 通
(2) 明 細 書	1 通
(3) 図 面	1 通 / 1 頁
(4) 委 任 状 及 び 訳 文	各 1 通

#### 7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

##### (1) 発 明 者

住所 ソ連国、モスコ、レニングラドスキー  
プロスペクト、104、コルプス 3、  
クワルチーラ 299  
氏名 ベトル アレキサンドロヴィッチ グムビツキイ  
住所 ソ連国、モスコ、グライコフスカヤ クリツァ、  
3、クワルチーラ 54  
氏名 アナトリー イヴァノヴィッチ チマリン

##### (2) 特許出願人

な し

##### (3) 代 理 人

住所 東京都港区芝罘平町13番地静光虎ノ門ビル  
電話 504-0721  
氏 名 弁理士(7210) 西 館 和 之  
住 所 同 所  
氏 名 弁理士(7107) 山 口 昭 之  
住 所 同 所  
氏 名 弁理士